

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61281966 A

TITLE: TOTAL CARBON MEASURING INSTRUMENT

PUBN-DATE: December 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORITA, YOZO

MIKI, HIDEYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMADZU CORP	N/A

APPL-NO: JP60124633

APPL-DATE: June 7, 1985

INT-CL (IPC): G01N031/12, G01N021/35

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the interference of a measured value and the attack of a combustion pipe and oxidation catalyst by the inorg. salt-component in a sample by providing a carrier gas supply part, humidifying part, sample introducing part and combustion part, etc.

CONSTITUTION: A carrier gas is fed from the carrier gs supply part 2 to a humidifier 4 and the humidified gas is fed to the combustion part 10 held at a prescribed temp. where the carrier gas is passed through the catalyst 7. The gas is then passed successively through a moisture condensing part 11, a filter part 12 and a non-dispersion type IR gas detector (NDIR) 13 by which the gas is held in the stationary state. The sample is then injected from a sample injector 5 into a sample injecting part 6. This sample is oxidized in the combustion part 10 by which the C component is converted to CO<sub>2</sub>. The moisture is removed from the gas in the removing part 11 and after the gas is filtered 12, the gas is fed to the NDIR13, by which the CO<sub>2</sub> is detected. The CO<sub>2</sub> content is measured in an arithmetic and quantitative determination part 14 for the peak area of the detection signal from the NDIR13. The measured value is displayed on a display part 15.

Best Available Copy

COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭61-281966

⑯ Int.Cl.<sup>1</sup>

G 01 N 31/12  
21/35

識別記号

GAD

府内整理番号

8506-2G  
7458-2G

⑮ 公開 昭和61年(1986)12月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 全炭素測定装置

⑰ 特 願 昭60-124633

⑰ 出 願 昭60(1985)6月7日

⑯ 発明者 森田 洋造 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑯ 発明者 三木 英之 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑰ 出願人 株式会社島津製作所 京都市中京区河原町通二条下ル一ノ船入町378番地

⑰ 代理人 弁理士 野河 信太郎

明細書

1. 発明の名称

全炭素測定装置

2. 特許請求の範囲

1. 純酸素又は酸素を含有する不活性ガスのキャリアガス供給部、加温部、試料導入部、二酸化炭素などの炭素含有ガス成分を実質的に吸着せず、低熱伝導度で耐熱性の繊維状粗体に酸化触媒を保持させた触媒が充填され加熱炉を具備した燃焼部、水分凝縮除去部、導通部、非分散形赤外線ガス検出器、検出信号のピーク面積の演算・定量部並びに表示部を順に連結してなる全炭素測定装置。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は、水性系試料の炭素含有物質を燃焼させて生成した二酸化炭素をガス検出器で検出することによつて全炭素(無機及び有機)量を測定する全炭素測定装置に關し、特に500~700°Cのことき低温で炭素含有物質を燃焼させて生成した二酸化炭素をガス検出器で検出しその検出信号の

ピーク面積から全炭素量を測定する全炭素測定装置に関する。

(ロ) 従来の技術

従来の全炭素測定装置としては特公昭49-25236号に開示されているものが挙げられる。この測定装置は水性系試料を酸素ガスで燃焼部に送り700~1100°C好ましくは900~1000°Cに加熱して試料中の炭素含有物質を燃焼させ生成した二酸化炭素をガス検出器で検出しその検出信号のピーク高さを測定して全炭素量を測定する方法である。しかしこの測定装置には次のような問題点がある。

(1) 燃焼温度が高いために、例えば海水のような無機塩分(塩化ナトリウムなど)を多量に含有する試料の場合、a) 干渉性物質を発生し測定を妨害して測定精度を低下させる、及びb) この無機塩分が燃焼管(石英ガラス、アルミナなど)や燃焼触媒をおかし寿命を短くする。

(2) ピーク高さで測定するために、a) 燃焼温度を900°C以下に下げるとき燃焼性の物質や、高分解温度を要する炭酸塩( $K_2CO_3$ など)など

Best Available Copy

は測定値が低くなる、b) 試料注入の速度が測定値に影響する、c) 試料注入量が多過ぎると燃焼部の温度が一時的に低下するため感度や繰返し精度が低下する。したがつて注入量を増加させて測定感度を上昇させることがむつかしい、及びd) 注入量は一定でなければならない。

また特開昭52-48391号には、水性試料を酸素ガス含有の不活性ガスで燃焼部に送つて該不活性ガス流を阻止して燃焼部を密封状態にしておいて、700℃以下の低温で加熱し試料中の炭素含有物質を充分に燃焼させた後、生成した二酸化炭素ガスを不活性ガス流でガス検出器に送つて検出し、その検出信号のピーク高さを測定して全炭素量を測定するいわゆる密封式の装置が開示されている。この装置によれば燃焼温度が低いので前記従来例のような燃焼温度が高いことが原因の問題点は解消するが、電磁弁やタイマ装置を要しコスト高になるととか一旦ガス流を停止するためにシステムプランク（全炭素分が霧の水を注入した際に生ずるピーク）が高くなるという不利な点がある。

高純度空気などが用いられる。いずれも不純物としてCO<sub>2</sub>、CO、炭化水素が1ppm以下のものが望ましい。

加温器は、水酸化ナトリウムなどで弱アルカリ性とした水を入れた容器からなり、キャリアガスをこの水面上もしくは水面下を通過させることができるように構成されたものである。本発明の装置の触媒床はシステムプランクの発生が極力小さくなっているが、加温器によりキャリアガスを加温することにより、さらに抑制する効果がある。

なお、加温器内の水をアルカリ性にするのは、水中に溶解する二酸化炭素をアルカリ性にして水中に固定するためと、キャリアガス中にもし二酸化炭素が含まれている場合、それを除去するためである。

試料導入部は通常燃焼部の入口部に取付けられている。

燃焼部は石英などの耐熱性材料の容器からなり、次のような酸化触媒が充填されている。すなわち白金、ロジウム、これらの混合物などの貴金属触

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

この発明は、上記のことき従来例の問題点を改善するとともに 500~700℃という比較的低温で試料中の炭素含有物質を燃焼させしかも上記密封式の装置のように特別の装置や操作を要せず、特に炭素成分の含有量が微量の(1ppm以下)試料を多量に注入して炭素分を測定するいわゆる高感度測定に好適な炭素測定装置を提供するものである。

#### (ニ) 問題を解決するための手段及び作用

この発明は、純酸素又は酸素を含有する不活性ガスのキャリアガス供給部、加温部、試料導入部、二酸化炭素などの炭素含有ガス成分を実質的に吸着せず、低熱伝導度で耐熱性の繊維状組体に酸化触媒を担持させた触媒が充填され加熱炉を具備した燃焼部、水分脱離除去部、流通部、非分散形赤外線ガス検出器、検出信号のピーク面積の演算・定量部並びに表示部を順に連結してなる全炭素測定装置を提供するものである。

この発明には純酸素ガス又は、酸素ガス含有の不活性ガスが用いられるが、後者のガスとしては

媒を担持させた、二酸化炭素を実質的に吸着せず低熱伝導度の耐熱性繊維状組体(例えば石英ウール、アルミナと酸化珪素とからなるセラミック繊維など)が用いられる。

また上記燃焼部は前記触媒を 500~700℃以上に加熱しうる加熱炉を具備している。

組体としては前記のような二酸化炭素を実質的に吸着しないものを用いているので、加温器によるキャリアガスへの加温とあいまってシステムプランクを低下させることができる。

また組体は前記のように熱伝導度が低く、しかも繊維状で保水性の良好なものなので、多量(例えば 400ml)の試料を注入しても、全量が瞬時に気化するのではなく、大半が触媒床の上部にいつたん保持される。それとともに、触媒床上部の温度は、水の気化熱などのために一時的に低下するが、周囲から供給される熱により次第に温度は回復し、保持されている水やTOC成分などが気化する。

ただし、試料注入により温度低下するのは触媒

Best Available Copy

床 上 部 の 一 部 だ け で あ り 、 そ れ よ り 下 燃 管 の 大 半 の 部 分 は 加 热 炉 の 温 度 (500~700°C) の ま ま で あ る。 し た が つ て 、 氧 化 温 度 の 低 い 成 分 か ら 順 次 氧 化 す る が 、 い ず れ も 加 热 炉 の 温 度 に 保 持 さ れ た 脱 硫 層 を 通 す た め 完 全 に 燃 烧 し 炭 素 分 は す べ て  $\text{CO}_2$  に 轉 化 さ れ る。

全 炭 素 成 分 の 中 に は 、 氧 化 - 燃 烧 と い う 過 程 を 通 ら ず に 、 直 接 、 熱 分 解 す る も の も あ る が 、 い ず れ に し も 、 氧 化 あ る い は 热 分 解 に 要 す る 温 度 が 高 い 成 分 ほ ど  $\text{CO}_2$  の 発 生 が あ と に な り 、 最 終 的 に は い ず れ の 炭 素 物 質 も ほ ぼ 完 全 に  $\text{CO}_2$  に な る。 し た が つ て 、 こ の 発 明 の 装 置 で 多 量 の 試 料 を 住 入 す る こ と に よ り 発 生 す る ピー ク の 形 状 は 、 従 来 方 式 の よ う に T C 成 分 の 種 類 に 固 有 な ら く 常 に 1 つ の ピー ク に な る の と は 貫 な り 、 ほ と ん ど の 異 合 違 な つ た 2 つ の ピー ク に な る。

し か も 種 々 検 討 し た 結 果 2 つ の ピー ク は 試 料 中 に 含 ま れ る 炭 素 成 分 の 沸 点 に 固 有 し て お り 、 沸 点 が 約 200°C 以 下 の も の は 前 の ピー ク 、 約 300°C 以 上 の も の は 後 の ピー ク と し て 出 る こ と が わ か つ た。

瞬 時 値 を 現 在 の 値 を 含 め て n 時 間 前 ま での 値  $s_{n+1}$  を 記 録 す る。

瞬 時 値  $S_n \cdots S_2 \cdots S_1, S_0, S_1$   
時 刻  $t_n \cdots \cdots \cdots t_2, t_1, t_0$

102 第 4 a 図 に お け る ピー ク の 立 上 り 点 (B) を チ エ ッ ク す る。

第 4 b 図 に お いて、

$S_3 - S_2 > S_{V1}$  } の 検 出 条 件 か ら  
 $S_0 - S_1 > S_{V2}$  } チ エ ッ ク す る。

103 面 積 チ エ ッ ク 開 始 点 補 正

(1) ピー ク 立 上 り 検 出 時 の 値  $S_0$  が ピー ク 検 出 開 始 時 の 値  $S_1$  が ピー ク 検 出 時 の 値  $S_2$  よ り 小 さ い と き

第 4 c 図 に お いて  $S_0 \geq S_2$  と な る ま で 面 積 値 加 算 は 行 な わ な い で ( $S = 0$ ) 、  $S_0 \geq S_2$  と な つ た ら そ の 時 以 後 面 積 値 加 算 ( $S = S + S_0$ ) を 行 う。

(2) ピー ク 立 上 り 検 出 時 の 値  $S_0$  が  $S_2$  よ り 大 き い と き

第 4 d 図 に お いて  $S_1 - S_2 (n \leq 1 < 0)$  と

こ の こ と よ り 、 こ の 発 明 の 装 置 で は 、 単 に 全 炭 素 温 度 を 测 定 す る だ け で な く 、 含 ま れ る 全 炭 素 成 分 に 低 沸 点 物 質 が 多 い の か 高 沸 点 物 質 が 多 い かも 判 断 す る こ と も 可 能 で あ り 、 例 え ば 、 純 水 製 造 プ ラ ン ト の 管 球 に 使用 す る 場 合 、 汚 染 な ら く よ り 全 炭 素 が 増 加 す た 場 合 の 原 因 推 定 の た め の 有 益 な 情 報 が え ら れ る こ と に な る。

こ の 発 明 の 装 置 で は 、 生成 す た 二 氧 化 炭 素 量 は 、 検 出 器 か ら の 検 出 信 号 の ピー ク 面 積 の 演 算 - 定 量 部 に よ つ て 算 出 さ れ 、 さ ら に 表 示 部 に よ つ て 表 示 さ れ る。 そ し て こ の 発 明 に 用 い ら れ る 前 記 演 算 - 定 量 部 は 前 記 の 2 つ の ピー ク の 面 積 の 合 計 を 演 算 - 定 量 す る も の で あ つ て 、 例 え ば 下 記 の よ う な も の で 用 い ら れ 、 図 面 に よ つ て 説 明 す る。

第 2 図 は 演 算 - 定 量 部 と 表 示 部 との 構 成 説 明 図 、 第 3 図 は こ の 作 動 を 示 す フ ロ ーチ ャ ー ト 、 第 4 a ~ 4 d 図 は 作 動 を 説 明 す る た め の グ ラ フ で あ る。

次 に 演 算 - 定 量 部 の 作 動 の ス テ ッ プ を 説 明 す る。

#### 101 データの初期化

非 分 散 形 赤 外 線 ガ ス 検 出 器 (NDIR) か ら の

な る ま で 瞬 時 値  $S_1$  を  $S$  に 加 え て お い て

$$S = \sum_{n=0}^1 S_n$$

そ の 後 デ タ サ ン プ リ ング 每 に 面 積 値 加 算 ( $S = S + S_n$ ) を 行 う。

#### 104 ピー ク 点 の チ エ ッ ク

$S_0 < S_1$  の と き 、  $S_1 - S_0$  と し て ピー ク 値 を メ モ リ し て お く。

#### 105 ピー ク 終 了 チ エ ッ ク

第 4 e 図 に お いて

$$\left. \begin{array}{l} (S_4 - S_3) < S_{f1}, < 0 \\ (S_0 - S_1) < S_{f2}, < 0 \\ (S_0 - S_1) < S_{f3}, < 0 \end{array} \right\} \text{の 条 件 で } (S_0 - S_1) < S_{f4}, < 0 \text{ チ エ ッ ク す る。}$$

#### 106 ベース ライ ン の ド リ フ ツ チ エ ッ ク

第 4 f 図 に お いて 、 ピー ク 終 了 チ エ ッ ク 点 (C) が (イ) の 場 合 は 不 可 、 (ロ) の 場 合 は 可 と す る。

#### 107 ピー ク 高 度 の チ エ ッ ク

$S_p$  が 基 本 値  $S_{p0}$  よ り 大 き い と き は 可 、  $S_p < S_{p0}$  の と き は 不 可 と す る。

#### 108 ピー ク 幅 チ エ ッ ク

$(t - t_s)$  の 値 が 基 本 値  $t_{p0}$  よ り 大 き い と き は

Avalable Copy

COPY

可、小さいときは不可とする。

#### 109 ベースラインドリフト補正

第4回 図(a)及び(b)において  $S' - S - S_0$  として補正する。

#### 110 面積値チェック

補正面積  $S'$  が最小面積基準値  $S_0$  より大きいときは可、また小さいときは不可とする。なお、110のチェックで可となつたときピークが検出されたものとしてその値  $S'$  の値をメモリーし、この値をもとに定量値演算を行う。

注：a) 105及び106で不可となつた場合は引続きピーク終了点をチェックする。

b) 107～110のチェックで不可となつた場合はあらためてピーク立上りからチェックする。

#### (水) 実施例

この発明の装置を、第1図に示す実施例の構成説明図で説明する。

第1図の全炭素測定装置(1)はキャリアガス供給部(2)、アルカリ性水(3)を入れた加湿器(4)、試料注入部(5)、触媒(7)を充填した燃焼管(6)と加熱炉(8)と

分を下記条件下で測定した結果を述べる。

#### (a) 測定試料

##### 屈輪水

エタノール (500ppb)

フタル酸水素カリウム水溶液 (500ppb)

エタノール (250ppb) + フタル酸水素

カリウム (250ppb)

注：( ) 内は炭素濃度

試料注入量 400μl

エタノールとフタル酸水素カリウムは標準試料

#### (b) 測定条件

キャリアガス：高純度空気

キャリアガス流量： 150ml/min

燃焼部内温度： 680°C

燃焼管：石英ガラス

酸化触媒：石英ウールに白金線を扭持させたもの。

上記測定の結果、えられたピークを第5図に示す。このピークのうちエタノール+フタル酸水素

からなる燃焼部(6)、水分凝縮除去部(8)、導通部(9)、NDIR(10)、NDIRからの検出信号のピーク面積の演算・定量部(11)並びに表示部(12)から構成されている。なお、(5)は試料注入器である。

この装置によつて次のようにして試料の全炭素が測定される。

まずキャリアガスをキャリアガス供給部(2)から加湿器(4)に送つて加湿してから所定温度に保持した燃焼部(6)に送り触媒(7)中を通過させ、次いで水分凝縮部(8)、導通部(9)及びNDIR(10)を順に通過させて定常状態に保持する。次いで試料注入器(5)から試料を試料注入部(6)に注入する。試料は燃焼部(6)内で酸化されて炭素成分が二酸化炭素に変換され、水分凝縮部(8)で水分が除去され、次いで導通部(9)で導通された後、NDIR(10)に送られ二酸化炭素が検出される。そしてNDIR(10)からの検出信号のピーク面積の演算・定量部(11)で二酸化炭素量が測定され、測定値が表示部(12)に表示される。

次に上記の測定装置を用い、下記の試料の炭素

カリウムの試料では、エタノール（左側）とフタル酸水素カリウム（右側）の2つのピークが得られ、これらのピーク面積の合計として全炭素分が測定される。

#### (ヘ) 発明の効果

この発明の装置には次のような利点がある。

(1) 燃焼温度が低いので、試料中の無機塩分によって測定値が干渉されたり燃焼管や酸化触媒がおかされたりすることがない。

(2) キャリアガスが加湿され、触媒の担体には二酸化炭素を実質的に吸着しないものが用いられる事から、システムアランクを低下することができる。

即ち燃焼温度が 500~700°C という低温で、触媒の担体として熱伝導度が低く、しかも球粒状で保水性の良好的なものが用いられるので、試料水分の気化がゆるやかになる。したがつて炭素成分が微量 (1ppb 以下) の試料の炭素分を高精度で測定するために比較的多量の試料（例えば 400μl）を注入して行う高感度測定の場合でも一挙に多量の

Best Available Copy

水分が気化しないので、急激に内圧が上昇して発生ガスの触媒床への通過速度が急激すぎて、十分な酸化反応がおこらないということがない。

また高濃度測定時に例えば1ccの標準溶液を400cc注入して検量線を作成する必要があるが、実際に1ccの標準溶液を調整することは使用する水の純度の問題や調製操作中の外部からの汚染の問題のため極めてむつかしく細心の注意を要する。この発明の方法によれば調製の容易な40cc標準液を10cc注入すれば同じ結果(同じピーク面積)が得られるので、これで検量線を作成することができる。

上記のようにこの発明の装置は、特に上記の高濃度測定に好適である。

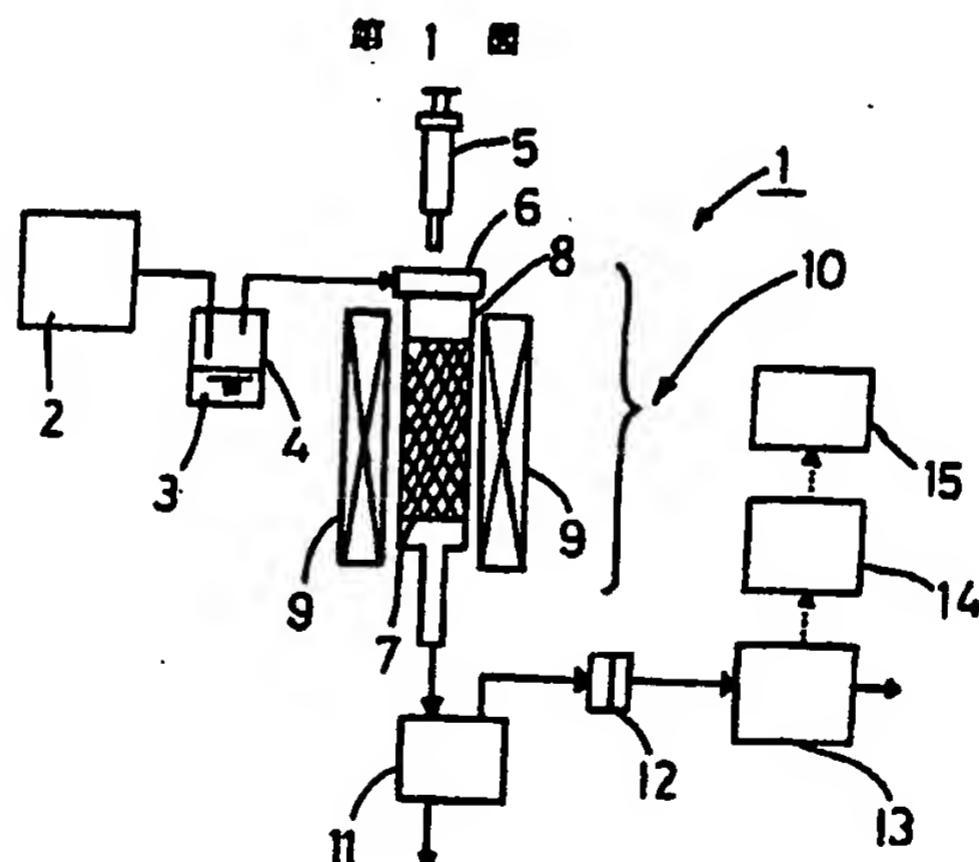
(b) 試料の燃焼は瞬間的には完了しないので、低沸点の炭素含有成分のピークと高沸点の炭素含有成分のピークと高沸点の炭素含有成分のピークとの複数のピークが得られ、試料中の炭素含有成分の情報が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

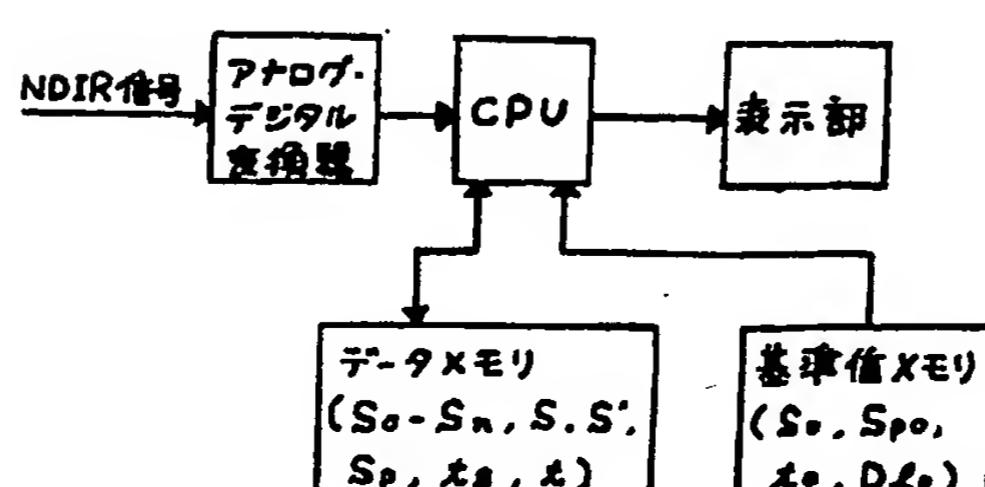
第1図はこの発明の装置の一実施例の構成説明図、第2図は、第1図における、検出信号のピーク面積の演算・定量部⑭及び表示部⑮のプロット図、第3図は第1図における演算・定量部⑭の作動を示すフローチャート、第4a図～第4g図(6)及び(7)は第3図のフローチャート説明図、第5図はこの発明の装置で測定して得られた生成二重化炭素のピーク図である。

- (1) ……全炭素測定装置、
- (2) ……キャリアガス供給部、(3) ……アルカリ性水、
- (4) ……加湿器、(5) ……試料注入器、
- (6) ……試料導入部、(7) ……酸化触媒、
- (8) ……燃焼管、(9) ……加熱炉、(10) ……燃焼部、
- (11) ……水分蒸発除去部、(12) ……流通部、
- (13) ……非分散形赤外線ガス検出器、
- (14) ……検出信号のピーク面積の演算・定量部、
- (15) ……表示部。

代理人弁護士野河信太郎

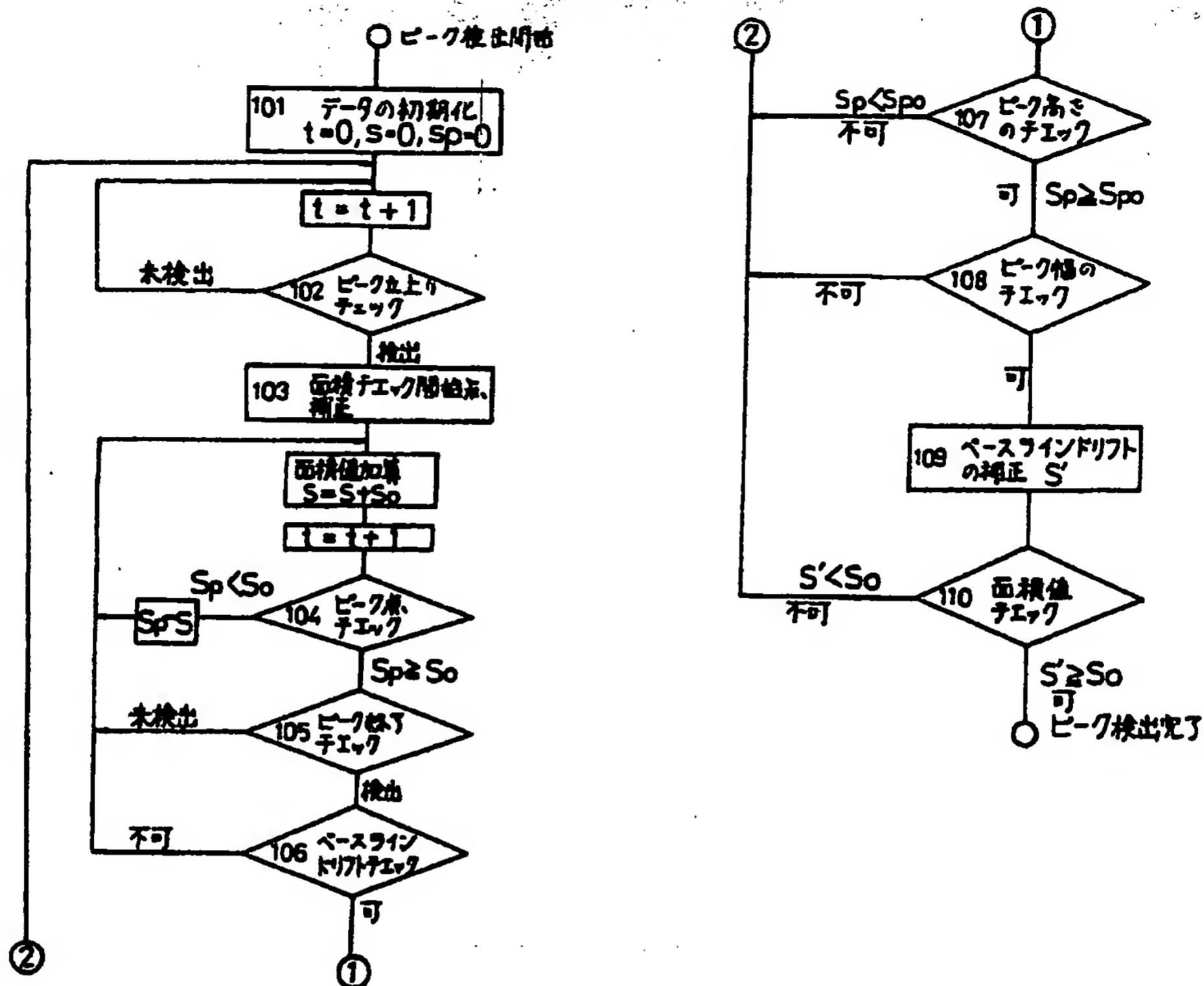


第2図

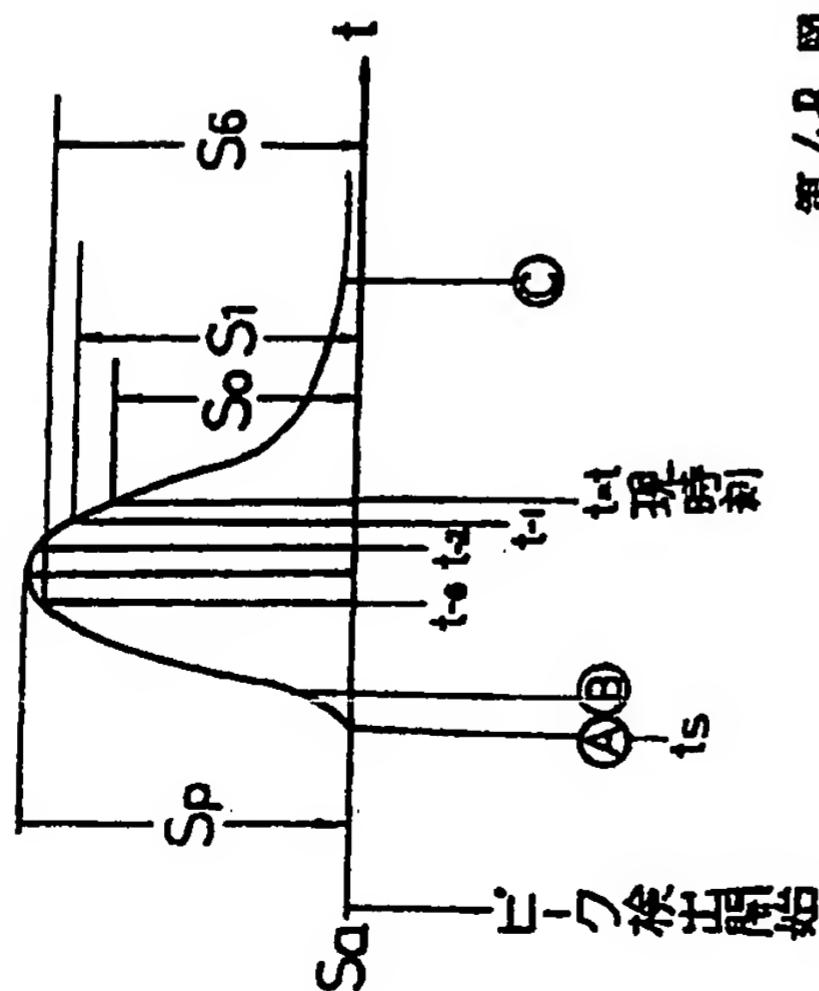


COPY

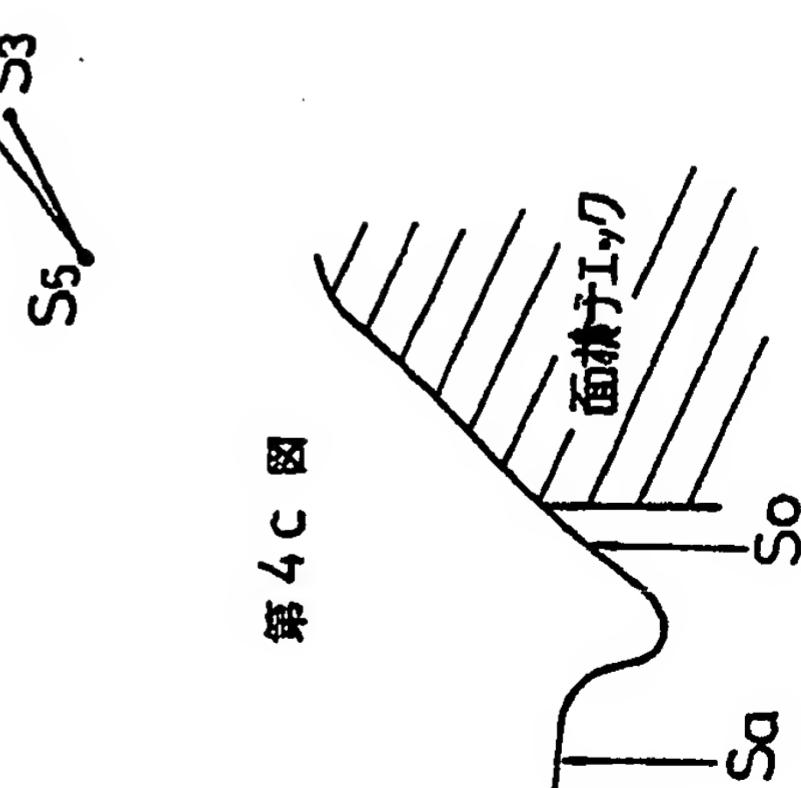
第3図



第4a図



第4b図

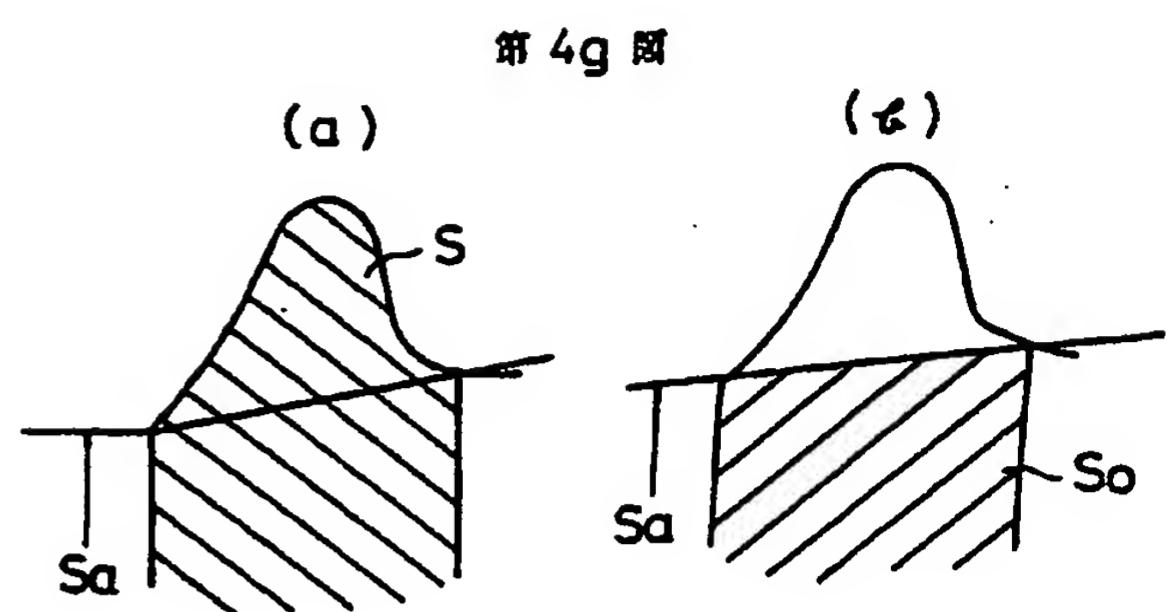
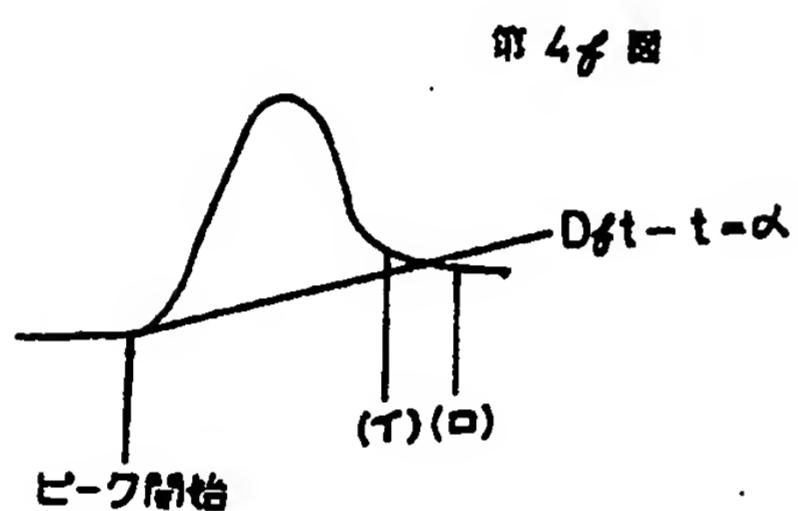
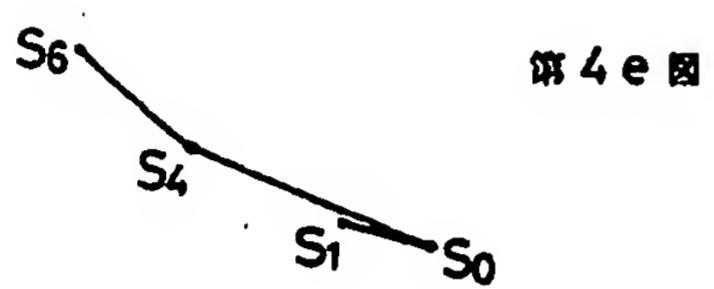
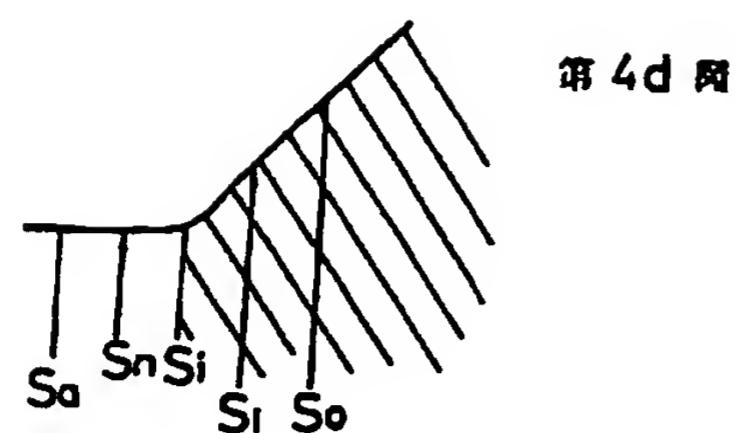


第4c図

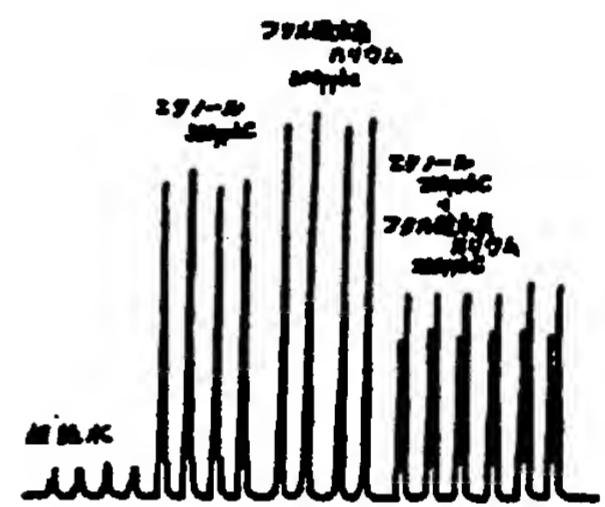
COPY

Best Available Copy

特開昭61-281966(7)



第5図



COPY

COPY